

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-170950

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)7月28日
 // G 03 C 1/00 3 1 1 7267-2H
 G 03 C 1/74 3 0 1 7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特 願 昭61-12804

⑰ 出 願 昭61(1986)1月23日

⑱ 発 明 者 西 岡 明 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式
 会社内
 ⑲ 発 明 者 亀 井 政 之 堺市新金岡町3丁4番1-201号
 ⑲ 発 明 者 馬 場 俊 彦 高石市高師浜4丁目5番7号
 ⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
 会社
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 感光性組成物
 2. 特許請求の範囲

- (1) フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が(i) 3～20の炭素原子を有しかつ40重量%以上のフッ素を含有し、末端の少くとも3つの炭素原子が十分にフッ素化されているフルオロ脂肪族基(Rf基)を含有するアクリレートまたはRf基を含有するメタクリレートと、(ii) ポリ(オキシアルキレン)アクリレートまたはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体であって、Rf基含有アクリレートまたはRf基含有メタクリレートモノマー単位が、該共重合体の重量に基づいて25～70重量%であることを特徴とする感光性組成物。
 (2) 該共重合体の分子量が2,500～100,000である特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。
 (3) 該共重合体がRf基含有アクリレートおよび

ポリ(オキシアルキレン)アクリレートモノマー単位を含んでいる特許請求の範囲第(2)項記載の感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はフッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物に係り、特に感光性組成物をフッ素系界面活性剤と共に有機溶媒中に溶解又は分散させ支持体上に塗布乾燥することによって均一な膜厚を得ることのできる感光性組成物に関するものである。
〔従来の技術〕

感光性組成物は、一般に適当な表面処理を施したアルミニウム、紙あるいはプラスチック、 SiO_2/Si ウエハーなどの支持体の表面に、有機溶媒中に溶解又は分散したものを塗布し、乾燥して使用されるものである。この感光性組成物を塗布し乾燥する際、支持体上に均一な感光層を設けることが感光性組成物の性能を発揮するため是非必要な事柄である。

しかし従来より乾燥工程において均一な感光層を得ることは非常に困難であった。これ迄は乾燥工程において感光性組成物を塗布した支持体に、調湿調温した空気を吹きつけることによって有機

溶媒を蒸発乾燥させ感光層を得ていたのであるが調湿調温した空気の流れ及び乱れによって乾燥後の感光層の膜厚分布に不均一が生じた。

この感光層の膜厚ムラは外観上悪印象を与えるばかりでなく、露光・現像処理時、感度のバラツキ、オリジナルパターンの再現性の低下などを生じると共に印刷版として用いた場合耐刷性、画像強度などのバラツキ等の原因となるものである。

このムラを防止するためには乾燥を緩やかに行なうことが必要で、乾燥空気速度を低速とし長時間をかけて乾燥させる方法、乾燥空気温度に温度勾配を持たせ、乾燥初期においては低温とし乾燥後期には高温とする方法、又は感光性組成物を溶解分散する有機溶媒に比較的高沸点の溶媒を多用する方法等が実施されている。しかし、これ等の方法では乾燥空気による不均一を完全に防止することが困難であり、また特に平版印刷版を工業的に製造する場合には帯状の支持体を搬送し連続的に塗布、乾燥するため、乾燥設備の長大化、複雑化を招き、また溶媒の選択は感光性組成物自体の

選択に大きな制限を加えるという欠点があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従って本発明の目的は、支持体上に塗布した後、乾燥することによって均一な膜厚を得ることのできる感光性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、支持体上に塗布した後、短時間で乾燥することによって均一な膜厚を得ることのできる感光性組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は支持体上に塗布した後、簡略な設備で乾燥することによって均一な膜厚を得ることのできる感光性組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は上述の問題点を解決すべく鋭意努力した結果、塗布する感光性組成物中に特定のフッ素系界面活性剤を含有させることにより、乾燥過程において生じる膜厚分布の不均一を解消し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明はフッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が(i)

3～20の炭素原子を有しかつ40重量%以上のフッ素を含有し、末端の少くとも3つの炭素原子が十分にフッ素化されているフルオロ脂肪族基(R_F基)を含有するアクリレートまたはR_F基を含有するメタクリレートと、(ii)ポリ(オキシアルキレン)アクリレートまたはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体であって、R_F基含有アクリレートまたはR_F基含有メタクリレートモノマー単位が、該共重合体の重量に基づいて25～70重量%であることを特徴とする感光性組成物である。

以下本発明について、感光性平版印刷版を例にとって詳細に説明する。

感光性平版印刷版等を使用される支持体は、寸法的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む)、

亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものを使用でき、例えばけい素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およびチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、

親水化処理が施される。かかる親水化処理には種々のものがある。例えばプラスチックの表面を有する支持体の場合には、化学的処理、放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理などの所謂表面処理方法（たとえば米国特許第2,764,520号、第3,497,407号、第3,145,242号、第3,376,208号、第3,072,483号、第3,475,193号、第3,360,448号、英国特許第788,385号明細書など）により処理したものと、一旦これらの表面処理後、該プラスチックに下塗層を塗設したものとがある。

塗布方法としても色々工夫が行なわれており一層目はプラスチックによく接着し、かつ接着性のよい疎水性の樹脂層を塗布し、二層目として親水性の樹脂層を塗布する重層法と、同一重合体中に疎水基と親水基を含有する樹脂の層を塗布する単層法とがある。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、珪化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液へ

の浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したのもも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは碲酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。

アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような硫酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が通しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されてい

るような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。

上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ha)が0.3~1.0μとなるような範囲で施されることが好ましい。

このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、

クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。

これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから40グラム/㎡になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5~10g/㎡の範囲となるように処理されることが好ましい。

上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、りん酸、クロム酸、ふっ酸、ほうふつ化水素酸等が用いられる。

エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、砒酸、スルファミン酸、ペンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するもので一概には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1~80重量%、液温5~70℃、電流密度0.5~60アンペア/㎡、電圧1~100V、電解時間30秒~50分の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、とくに米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている非化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

支持体上に設けられる有機感光性物質は、露光の前後で現像液に対する溶解性又は膨潤性が変化するものならば使用できる。特に好ましいものはジアゾ化合物、例えば、ジアゾ樹脂とシエラックから成る感光性組成物(特開昭47-24404号)、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)とジアゾ樹脂、ジアゾ樹脂と可溶性ポリアミド樹脂(米国特許第3,751,257号)、アジド感光物とエポキシ樹脂(米国特許第2,852,379号)、アジド感光物、ジアゾ樹脂、ポリビニルシンナメートで

代表されるような分子中に不飽和二重結合を有し、活性光線の照射により二量化反応を起して不溶化する感光性樹脂、例えば英国特許第843,545号、同第968,297号、米国特許第2,725,372号の各明細書等に記載されているポリビニルシンナメートの誘導体、カナダ国特許第696,997号明細書に記載されているようなビスフェノールAとジバニラールシクロヘキサノン、P-フェニレンジエトキシアクリレートと1,4-ジ-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサノンとの縮合で得られた感光性ポリエステル、米国特許第3,462,267号に記載されているようなジアリルフタレートのプレポリマー等及び分子中に少なくとも2つの不飽和二重結合を有し、活性光線の照射により重合反応を起すようなエチレン系不飽和化合物、例えば特公昭35-8495号に記載されているようなポリオールの不飽和エステル例えばエチレンジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、

エチレンジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレンジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1,4-ペンゼンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、分子量50~500のポリエチレンジグリコールのビスアクリレート及びメタクリレート、不飽和アミド特に、α-メチレンカルボン酸のアミド及び特にα,ω-ジアミン及び酸素が中間に介在するω-ジアミンのもの例えばメチレンビス(メタ)アクリルアミド及びジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、ジビニルサクシネート、ジビニルアジベート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネート等と適当なバインダー例えばポリビニルアルコール又はセルロースの誘導体で側鎖にカルボキシ基を含有するよ

うな化合物例えばポリビニル水素フタレート、カルボキシメチルセルローズ、又はメチルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体から成る感光性組成物等が、活性光線の作用により不溶性と成るネガティブワーキング型の感光性組成物として有用である。米国特許第3,635,709号、同第3,061,430号、同第3,061,120号に記載されているようなO-ジアゾオキサイド系の感光物、ジアゾ樹脂のリンタングステン酸塩(特公昭39-7663号)、ジアゾ樹脂の黄血塩(米国特許第3,113,023号)及びジアゾ樹脂とポリビニル水素フタレート(特開昭40-18812号)等から成る感光性組成物はポジティブワーキング型の感光物として有用である。また米国特許第3,081,168号、同第3,486,903号、同第3,512,971号、同第3,615,629号などの各明細書に記載されているような線状ポリアミド及び付加重合性不飽和結合を有する単量体を含む感光性組成物も有用である。

特に有用な感光性組成物としては、特開昭47-24404号に示されているジアゾ樹脂とシエ

ラックからなる感光性組成物、特開昭50-118802号に示されているジアゾ樹脂とヒドロキシエチルメタクリレート共重合体からなる組成物、米国特許第3,635,709号に示されているナフトキノンジアジドスルホン酸とピロガロールアセトン樹脂のエステル化物及びノボラック樹脂よりなる組成物等が挙げられる。

本発明に使用される感光性組成物には、画像識別のための染料、たとえばクリスタルバイオレット、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、パラフクシン、ピクトリア・ブルー・BH〔保土谷化学工業㈱製〕、ピクトリア・ピュアー・ブルー・BOH〔保土谷化学工業㈱製〕、オイルブルー#603〔オリエント化学工業㈱製〕、オイルピンク#312〔オリエント化学工業㈱製〕、オイルレッド5B〔オリエント化学工業㈱製〕、オイルグリーン#502〔オリエント化学工業㈱製〕、などを全感光性組成物に対して0.3~15重量%程度添加しても良い。さらにこれらの染料と相互作用をして色調を変えさせる光分解物を発

生させる化合物、たとえば特開昭50-36209号公報に記載のオーナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチルトリアジン、特開昭55-62444号公報に記載の種々のオーナフトキノンジアジド化合物、特開昭55-77742号公報に記載の2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物などを添加することが出来る。これらの化合物は単独又は混合して使用することが出来、添加量は0.3~15重量%が好ましい。さらに、充てん剤を添加することができる。充てん剤を加えることによって塗膜の物理的性質をより一層向上させることができるばかりでなく、感光層表面のマット化が可能となり、画像焼付け時の真空密着性がよくなり、いわゆる焼ボケを防止することができる。このような充てん剤としては、タルク粉末、ガラス粉末、粘土、デンプン、小麦粉、とうもろこし粉、テフロン粉末等がある。さらにその他種々の目的に応じて各種添

加剤を加えることができる。

本発明の特徴はこれ等の感光性組成物に更に特定のフッ素系界面活性剤を含有させることにある。

本発明に使用されるフッ素系界面活性剤は(i)3~20の炭素原子を有しかつ40重量%以上のフッ素を含有し、末端部分が少なくとも3つの十分にフッ素化された炭素原子を有するフルオロ脂肪族基(以下Rf基という)を含有するアクリレートまたはRf基を含有するメタクリレートと、(ii)ポリ(オキシアルキレン)アクリレートまたはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体であって、Rf基含有アクリレートまたはRf基含有メタクリレートモノマー単位が、該共重合体の重量に基づいて25~70重量%であることを特徴とするものである。

フルオロ脂肪族基Rfは飽和されかつ一般に1価の脂肪族基である。これは直鎖、分枝鎖及び十分に大きい場合には環式又はこれらの組み合わせ(例えばアルキルシクロ脂肪族基)である。フルオロ脂肪族骨格鎖は炭素原子にのみ結合した連鎖

の酸素及び/または3価の窒素ヘテロ原子を含むことができ、このヘテロ原子はフルオロ炭素基間の間に安定な結合を与えかつRf基の不活性特性を妨害しない。Rf基は、十分な効果を発揮するためには、3~20、好ましくは6~12の炭素原子を有し、かつ40重量%以上好ましくは50重量%以上の、炭素原子に結合したフッ素を有するものである。Rf基の末端の少なくとも3つの炭素原子は十分にフッ素化されている。Rf基の末端は例えば、 CF_3 、 CF_2 、 CF 、 CF_2 であり、好適なRf基は、 C_nF_{2n+1} (nは3以上の整数)のように実質上完全に、または十分にフッ素化されたアルキル基である。

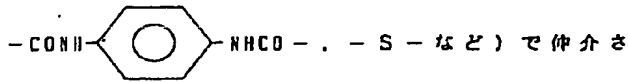
Rf基フッ素含有量が40重量%未満では本発明の目的が十分に達成されない。フッ素原子はRf基の末端に局在化している方が効果が大きい。Rf基の炭素原子数が2以下でも、フッ素含有率を高くすることはできるが、フッ素原子の総量が不十分となり、効果が弱い。炭素原子数が2以下の十分にフッ素化されたRf基含有モノマーの、共重

合体に対する比率を高くすることによって共重合体中のフッ素含有率を高くしても、フッ素原子が局在化していないため、十分な効果が得られない。

一方、Rf基の炭素原子数が21以上では、フッ素含有量が高いと得られた共重合体の溶剤に対する溶解性が低くなり、またフッ素含有量が低いと、フッ素原子の局在化が十分でなくなり、十分な効果が得られない。

共重合体中の可溶化部分はポリ(オキシアルキレン)基、 $(OR')_x$ であって、R'は2~4の炭素原子を有するアルキレン基、例えば $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、または $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ であることが好ましい。前記のポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位はポリ(オキシプロピレン)におけるように同一であってもよく、または互いに異なる2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布されたものであってもよく、直鎖または分枝鎖のオキシプロピレンおよびオキシエチレン単位であったり、または、直鎖または分枝鎖のオキシプロピレン単

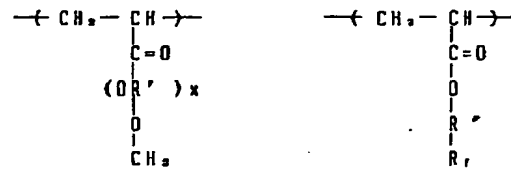
位のブロックおよびオキシエチレン単位のブロックのように存在するものであってもよい。このポリ(オキシアルキレン)鎖は1つまたはそれ以上の連鎖結合(例えば



れ、または含むことができる。連鎖の結合が3つまたはそれ以上の原子価を有する場合には、これは分枝鎖のオキシアルキレン単位を得るための手段を供する。またこの共重合体を感光性組成物に添加する場合に、所望の溶解度を得るためには、ポリ(オキシアルキレン)基の分子量は250~2500が適当である。

本発明に使用される上記共重合体は、例えば、フルオロ脂肪族基含有アクリレートまたはフルオロ脂肪族基含有メタクリレートと、ポリ(オキシアルキレン)アクリレートまたはポリ(オキシアルキレン)メタクリレート、例えばモノアクリレートまたはジアクリレートまたはその混合物との

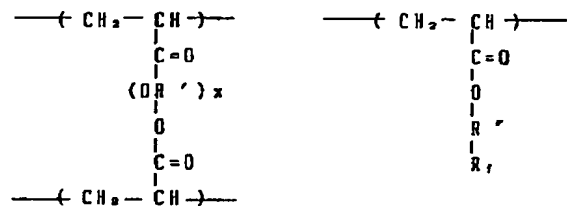
遊離基開始共重合によって製造できる。ポリアクリレートオリゴマーの分子量は、開始剤の濃度と活性度、単量体の濃度および重合反応温度を調節することによって、および連鎖移動剤、例えばチオール、例えばn-オクタメルカブタンを添加することによって調整できる。一例として、フルオロ脂肪族基含有アクリレート、 $\text{Rf}-\text{R}'-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ここで R' は、例えばスルホンアミドアルキレン、カルボンアミドアルキレン、またはアルキレンである)、例えば $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ をポリ(オキシアルキレン)モノアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})(\text{OR}')\text{OCH}_2$ と共重合させると下記の繰返し単位を有する共重合体が得られる。



上記フルオロ脂肪族基含有アクリレートは米国

特許第2,803,815号、同第2,642,416号、同第2,826,564号、同第3,102,103号、同第3,282,905号および同第3,304,278号に記載されている。上記共重合体の製造に使用されるポリ(オキシアルキレン)アクリレートおよびこの目的のために有用な他のアクリレートは、市販のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)材料、例えば商品名「プルロニック」(Pluronic(旭電化工業株式会社製))、アデカポリエーテル(旭電化工業株式会社製)、「カルボワックス」(Carbowax(グリコ・プロダクツ)(Glyco Products Co.製))、「トリント」(Toriton(ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas)Co.製))およびP.B.G.(第一工業製薬株式会社製)として販売されているものを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリドまたは無水アクリル酸と反応させることによって製造できる。別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキレン)ジアクリレート、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{R}'\text{O})_2\text{COCH}=\text{CH}_2$ 、例えば $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{COCH}=\text{CH}_2$ を前記のフルオロ脂肪族基含有アクリレートと共

重合させると、下記の繰返し単位を有するポリアクリレート共重合体が得られる。



本発明に使用される共重合体を製造するのに適する他のフルオロ脂肪族基含有末端エチレン系不飽和単量体は、米国特許第2,592,069号、同第2,995,542号、同第3,078,245号、同第3,081,274号、同第3,291,843号および同3,325,163号に記載されており、上記フルオロ脂肪族基含有末端エチレン系不飽和単量体を製造するのに適したエチレン系不飽和材料は米国特許第3,574,791号に記載されている。

本発明に使用される共重合体はフルオロ脂肪族基含有アクリレートまたはフルオロ脂肪族基含有

メタクリレートとポリ(オキシアルキレン)アクリレートまたはポリ(オキシアルキレン)メタクリレートとの共重合体であって、フルオロ脂肪族基含有モノマー単位をオリゴマーの重量に基づいて25〜70重量%含有している。フルオロ脂肪族基含有モノマー単位が25重量%より少ないと効果が十分でなく、逆に70重量%より多いと溶剤に対する溶解度が低過ぎて好ましくない。本発明に使用される共重合体の分子量は2,500〜100,000が好ましく、2,500より小さいと効果が十分でなく、100,000より大きいと溶剤に対する溶解性が低下するので好ましくない。

本発明に使用される共重合体は、フルオロ脂肪族基含有モノマーとして、フルオロ脂肪族基含有アクリレートをフルオロ脂肪族基含有モノマー単位に対して50〜100重量%使用し、かつポリ(オキシアルキレン)アクリレートモノマー単位を共重合体の全重量に対して15重量%以上使用して得られたものが好ましく、フルオロ脂肪族基含有アクリレートとポリ(オキシアルキレン)ア

クリレートとの共重合体が特に好ましい。フルオロ脂肪族基含有メタクリレートがフルオロ脂肪族基含有モノマー単位に対して50重量%以上になると溶剤溶解性が低下する。また、ポリ(オキシアルキレン)アクリレートモノマーが共重合体の全重量に対して15重量%未満の場合、塗膜にピンホールが発生しやすくなる。

本発明に使用されるフッ素系界面活性剤の好ましい使用範囲は、感光性組成物(溶媒を除いた塗布成分)に対して0.01〜5重量%の範囲であり、更に好ましい使用範囲は0.05〜3重量%の範囲である。フッ素系界面活性剤の使用量が0.01重量%未満では効果が不十分であり、また5重量%より多くなると、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、感光材料としての性能(たとえば現像性)に悪影響をおよぼす。

これ等のフッ素系界面活性剤を含んだ感光性組成物は下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解又は分散され、上記のごとき支持体に塗布され乾燥される。

使用される有機溶剤は沸点40℃〜200℃、特に60℃〜160℃の範囲のものが乾燥の際における有利さから選択される。

例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-又はイソプロピルアルコール、*n*-又はイソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、*n*-又はイソプロピルアセテート、*n*-又はイソブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テト

ラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布液中の固形分の濃度は、2〜50重量%が適当である。

塗布方法としてはロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、特に10 μm /m²～100 μm /m²の塗布液量の範囲が好適である。

乾燥は加熱された空気によって行なわれる。加熱は30℃～200℃特に、40℃～140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

又、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は塗布面に対し0.1m/秒～30m/秒とくに0.5m/秒～20m/秒の割合で供給するのが好適である。

〔発明の効果〕

本発明により、乾燥工程において従来発生していた感光層の膜厚の不均一がなくなり印刷版としての性能が均一化されるとともに、極めて広い範

围の乾燥条件下において均一な膜厚の感光層を塗布し得ることが可能となり、乾燥設備の簡略化をはかることができる。

更に本発明は、帯状の支持体を搬送し、有機溶剤に溶解あるいは分散した感光性組成物を連続的に塗布し、乾燥して得られた感光性平版印刷版において特にその効果が顕著に認められる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中の％は、重量％を示すものである。

実施例1～10および比較例a～e

厚さ0.3mm、巾1,000mmの帯状アルミニウムを搬送し、まず80℃に保った第三リン酸ナトリウムの10％水溶液中を1分間通過させて脱脂を行なった。次にナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、よく水で洗滌した。この板を、45℃の25％水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチン

グを行ない、水洗後、更に20％硝酸に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約8g/m²であった。次にこの板を7％硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥し塗布工程に導いた。

塗布工程においては、次の塗布液が準備された。
感光液

ナフスル(注①)	キホニ	ホル	1.2	2	ジ	ア	ジ	ド	5	
	スル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	物
	(注①)	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	0.90g
クレゾール	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	2.00g
ヒューチル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	0.05g
ルデヒド樹脂(注②)	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	
ナフトキ	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	0.03g
-4-スル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	
オイル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	0.05g
(オリエント	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	
化学工業	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	0.01g
フッ素系	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	
界面活性剤(別表1)	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	1.0g
メチルエチルケトン	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	8g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	ホル	

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセチート 15 g

注① 米国特許第3,635,709号明細書中、実施例1に記載されているもの

注② 米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの

上記塗布液を砂目立てされた帯状アルミニウム上に連続的に30g/m²の割合で塗布した後、100℃の熱風の乾燥ゾーンを1分間通過させることによって乾燥し、感光層を形成した。

		試験例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	比較例 a	b	c	d	e
昇 降 性 剤	モノマー比率 (口口口)	II-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート $C_8F_{17}SO_2H(C_2H_5)C_8H_7COOCH=CH_2$	60	60	60	60	40	60	30	60	60	20	80	60	60	添 加 せ ず
	ポリ(オキシアルキレン)アグリート $CH_2O(C_2H_4O)_nCOCH=CH_2$	40		20	20	60	40	40		10		80	20	40	40	
	ポリ(オキシアルキレン)アグリート $CH_2O(C_2H_4O)_nCO(C_2H_5)=CH_2$				20					30	40					
	ポリ(オキシアルキレン)アグリート $CH_2O(C_2H_4O)_nCOCH=CH_2$		40	20					70							
	分 子 口	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	5,000	50,000	50,000	15,000	15,000	15,000	15,000	2,000	120,000	
紫外線の均一性		A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	D (添加なしに近いレベル)	D (添加なしに近いレベル)	D (添加なしに近いレベル)	D (添加なしに近いレベル)	D
ピンホール(100μ 当りの個数)		0口	0口	0口	0口	0口	0口	0口	0口	1口	6口	0口	5口	0口	25口	0

A.....均一でムラなし
B.....缶かにうすいムラあり
C.....紙の厚みによるムラあり
D.....紙の厚みによる濃いムラあり

表1から、本発明によるフッ素系界面活性剤を用いた実施例1～10は、感光層の膜厚の均一性が、添加をしなかった比較例eとくらべて格段に向上していることがわかる。さらに実施例1～10において、特に実施例1～8では、塗膜にピンホールの発生がなく、良好なものであることがわかる。また本発明以外のフッ素系界面活性剤を用いた比較例a～dは、塗膜の均一性が悪いことがわかる。

実施例 1 ~ 10 により得られた感光性平版印刷版をオリジナルフィルムと密着露光機、ポジ用現像液で現像したところ、感度、オリジナルパターンの再現性の均一なすぐれたものであることがわかった。これを用いて印刷したところ、耐刷力、画像強度の均一なすぐれたものであることがわかった。

実施例 11 ~ 18 および比較例 f

実施例 1 において陽極酸化皮膜を設けた帯状アルミニウム支持体を 70℃の珪酸ナトリウム 2.5%水溶液中を 30 秒間通過させた後、水洗乾燥し、

望布工程に即いた。

塗布工程においては次の塗布液が準備された。

感光液

[illegible]

注④ 実施例 1～8 に使用したフッ素系界面活性剤をそれぞれ実施例 11～18 に使用した。比較例 1 は添加しなかった。

上記塗布液を前記帯状アルミニウムに連続的に
40 g/m²の割合に塗布した後、80℃の熱風が
供給されている乾燥ゾーンを1分間、100℃の
熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間で通過

させることによって乾固し感光層を形成した。

フッ素系界面活性剤を添加しなかった比較例1では強いもやもやとしたムラが発生したが、実施例11~18では、均一な膜厚の感光層を得ることができ、しかもピンホールも発生しなかった。

乾燥後シート状に切断された感光性平版印刷版はネガ型の印刷版として、感度、再現性にすぐれ、これから得られた印刷版は耐刷性、画像強度等の均一な、すぐれたものであった。

以下実施例1においてフッ素系界面活性剤としてそれぞれ以下の化合物を使用したほかは同様に感光性平版印刷版および刷版を作成し、同様に評価したところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例19

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (60%)

$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{COCH}=\text{CH}_2$ (40%)

分子量 20,000

実施例20

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (50%)

$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{COCH}=\text{CH}_2$ (50%)

分子量 30,000

実施例21

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (40%)

$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{COCH}=\text{CH}_2$ (60%)

分子量 30,000

手続補正書

61.2.24

昭和 年 月 日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第12804号 逸

2. 発明の名称 感光性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

同 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

電話(代) 211-8741

氏名 (5995) 弁理士 中 村

税

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第25頁第11行の「トリント」を「トリトン」と訂正する。

(2) 同書第39頁第4行の「 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 」を「 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 」と訂正する。

方 式
を 記

